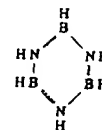


**(54) AMORPHOUS BORON NITRIDE POWDER AND ITS PREPARATION**

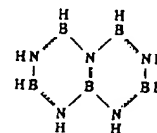
(11) 61-117107 (A) (43) 4.6.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-238550 (22) 14.11.1984  
 (71) TOSHIBA TUNGALOY CO LTD (72) SHINICHI HIRANO(1)  
 (51) Int. Cl. C01B21/064//C04B35/58

**PURPOSE:** To prepare fine spherical amorphous boron nitride powder containing hydrogen being useful as a material for electronic parts and cutting tool, etc. by decomposing thermally a compound selected from borazine or borazine derivatives under pressure and specified conditions.

**CONSTITUTION:** A least one compound selected from borazine expressed by the formula (I) and borazine derivatives [e.g. borazo naphthalene expressed by the formula (II)] is decomposed thermally at 200~350°C, under 10~100MPa for 5~30min. Thus, amorphous boron nitride powder containing H and comprising spherical fine particles is obtained. The particle size of the spherical amorphous boron nitride powder is usually so fine as 1~4μm.



I



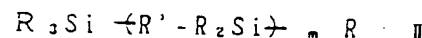
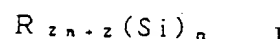
II

**(54) PREPARATION OF FINE POWDERY SILICON NITRIDE**

(11) 61-117108 (A) (43) 4.6.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-238034 (22) 12.11.1984  
 (71) MITSUBISHI GAS CHEM CO INC (72) TAKASHI SUZUKI(4)  
 (51) Int. Cl. C01B21/068

**PURPOSE:** To obtain amorphous or partly crystalline fine powdery silicon nitride having high purity by allowing an organosilicon compound containing no halogen nor oxygen to cause gaseous phase reaction in the atmosphere of inert gas or nonoxidizing gas.

**CONSTITUTION:** A silane compound or polysilane compound having SiH bonds and being expressed by the formula (I) (wherein at least one of Rs is H and the rests are H, alkyl, allyl, phenyl with the proviso that all Rs are not H simultaneously; n is 1~4) or a polysilane compound or polycarbosilane compound expressed by the formula (II) (wherein at least one among Rs is H and the rests are H, alkyl, phenyl; R' is methylene, ethylene, or phenylene; m is 1 or 2) is allowed to cause vapor phase reaction in the presence of NH<sub>3</sub>, to obtain desired silicon carbide fine powder.

**(54) PREPARATION OF IMPREGNATING PITCH FOR ELECTRODE**

(11) 61-117109 (A) (43) 4.6.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-235229 (22) 9.11.1984  
 (71) KAWASAKI STEEL CORP (72) SHOSUKE TAKAHASHI(4)  
 (51) Int. Cl. C01B31/04

**PURPOSE:** To prepare an impregnating pitch for electrode having improved impregnability to an electrode and containing substantially no trace impurities by removing trace amount of impurity in a pitch freed of quinoline insolubles by filtration, fractional solvent extraction, or centrifuging, etc.

**CONSTITUTION:** Coal tar containing <0.1% quinoline-insolubles which has been freed of quinoline-insolubles, or pitch obtained from said coal tar is subjected further to the treatment for removing impurities (such as filtration of molten pitch, etc.), thus, purified pitch containing ≤0.05% impurity, suitable for impregnating electrode having high bulk density and increasing effect for the strength of the electrode, is obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-117107

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月4日

C 01 B 21/064  
// C 04 B 35/58

103

7508-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非晶質窒化ホウ素粉末およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-238550

⑰ 出 願 昭59(1984)11月14日

⑱ 発 明 者 平 野 真 一 名古屋市東区矢田町2丁目66番地

⑲ 発 明 者 中 重 治 名古屋市千種区霞ヶ丘11番地の25

⑳ 出 願 人 東芝タンガロイ株式会 川崎市幸区塚越1丁目7番地  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 津 国 隆 外1名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

非晶質窒化ホウ素粉末およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 窒化ホウ素粉末粒子の形状が球状であることを特徴とする非晶質窒化ホウ素粉末。

2. 前記窒化ホウ素が水素を含有している特許請求の範囲第1項記載の非晶質窒化ホウ素粉末。

3. ボランジン又はボラジン誘導体の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を、圧力10~100MPa、温度200~350℃、時間5~30分の条件で加圧下熱分解することを特徴とする非晶質窒化ホウ素粉末の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

【発明の技術分野】

本発明は、粒子が微細、球状である非晶質窒化ホウ素(以下、a-BNという)粉末とその製造方法、特に、非晶質窒化ホウ素粉末の製造方法に関する。

緻密構造体になり、組織も均一になる球状a-BNとその製造方法に関する。

【発明の技術的背景とその問題点】

窒化ホウ素の焼結体は、ファインセラミックスの1つとして最近とみに注目を集めている。これらの焼結体としては、立方晶窒化ホウ素(以下、c-BNという)焼結体、ウルツ型窒化ホウ素(以下、w-BNという)の各焼結体があり、他に六方晶窒化ホウ素(以下、h-BNという)焼結体が知られている。これらのうちとくに、c-BNの焼結体は高硬度、耐摩耗性に優れた素材として脚光を帯び工具用材料の用途分野への展望が開けている。また、これは一方では極めて高い熱伝導性と電気抵抗を兼ね備えているため、高密度集積回路におけるヒートシンク材料として大きな期待がもたれている。

このc-BN焼結体は大別して次の2つの方法で製造されている。その第1の方法は、c-BNの粉末を耐圧、耐熱性の型内に充填して超

上)で焼結したり、又は、 $c$ -BNの粉末とTi, Si, Al,  $Al_2N$ などの触媒若しくはこの触媒とTiN,  $Al_2O_3$ を主体とする結合材とを混合し、この混合粉末を同じく耐圧、耐熱性の型内に充填して超高压・高温下で焼結したりする、いわゆる $c$ -BN粉末を原料とする方法である。第2の方法は、 $c$ -BN以外の窒化ホウ素の粉末、すなわち前述した $h$ -BN又は $a$ -BNの粉末を出発原料とし、これを上記したような結合材と混合したのうち、超高压・高温下で処理して、窒化ホウ素を $c$ -BNに転換すると同時に全体を焼結するという方法である。

これら2つの方法のうち、後者の方法の場合には、窒化ホウ素から $c$ -BNへの転換率が100%ではなく、未転換の窒化ホウ素が残留し、得られた焼結体の特性を著しく低下せしめるという問題が避けられない。

そのため、実際には前述の方法で主として $c$ -BN焼結体は製造されている。

この前者の方法にあつては、出発原料は $c$ -

BNである。したがって、前提問題として $c$ -BNの合成が重要なファクターとなる。

現在のところ、 $c$ -BNの合成に関しては、主に、 $h$ -BNを超高压・高温下で処理して $c$ -BNに転換するという方法が採られている。

しかしながら、その転換率は一般に低い。それは、 $h$ -BNに物理的・化学的に吸着している酸素又は化学的に結合している酸素成分の影響に起因するためであることが明らかとなっている。

$h$ -BNから $c$ -BNの転換率を高めるために、種々の研究が重ねられているが、本発明者らは、 $h$ -BNから $c$ -BNを合成する際に合成触媒としての窒化アルミニウムを介在せしめるとその転換率が向上するとの事実を見出しこれを既に表示した(粉体粉末冶金協会、昭和57年度秋季大会講演紙要集、100~101頁参照)。

更に研究を進め、 $h$ -BNの結晶性と転換率との関係につき研究を重ねた結果、 $h$ -BNの結晶化度が小さいものほど $c$ -BNへの転換率が高くなることを確認し、それを既に表示した(粉体

粉末冶金協会、昭和58年度春季大会講演紙要集、86頁~87頁参照)。

このようなことから、 $c$ -BNの合成に関しては、結晶化度の小さい $h$ -BNを出発原料として用いてもよいが、そのこと以上に、出発原料が $a$ -BNである場合には、更に高い転換率で $c$ -BNを合成できることが明らかとなった。

以上の知見の上に立って、本発明者らは $a$ -BNの原料になり得る化合物を追究したところ、ボラジン又はボラジン誘導体を加圧下熱分解すると $c$ -BNへの転換率の高い $a$ -BNを得ることができるとの事実を見出し、その方法を既に特開昭59-100882号として出願した。

ところで、 $a$ -BNを $c$ -BNに転換し、得られた $c$ -BNを用いてその焼結体を製造する際には、この $c$ -BN粉末を所定の型内に充填して焼結する。このとき、得られる焼結体が空孔のない緻密質のものになるか否か又は偏析がなく均一な組織構造になるか否かという問題には、適用する

も重要な因子として作用する。

また、 $a$ -BN粉末を直接型の中に充填し、高压・高温下において、 $a$ -BNを $c$ -BNに転換しながら焼結する場合にも、上記したと同様の理由によって、用いる $a$ -BN粉末は個々の粒子が微細な球状体であることが好ましい。

一方、 $h$ -BN焼結体は軟質ではあるが、しかし軟質であるがゆえに機械加工性、潤滑性が優れ、そしてまた化学安定性、高熱伝導性、高電気絶縁性という特性を備えている。従来、 $h$ -BN焼結体は、 $h$ -BN粉末を出発原料とし潤滑剤及び焼結助剤と共に焼結して製造されているが、このような焼結体は高密度ではなく、せいぜい理論密度の80~85%程度のものでしかない。

$h$ -BN焼結体の製造時であっても、上記した $c$ -BN焼結体の製造の場合と同様に、その原料は微細でかつ球状であることが好ましい。

しかしながら、現在までのところそのような微細球状の $a$ -BN粉末は開示されていないし、ま

## 【発明の目的】

本発明は、本発明者らが開発した前記特開昭59-100882号の方法を基礎にして製造される窒化ホウ素の粒子が微細で球状の $\alpha$ -BN粉末とその製造方法の提供を目的とする。

## 【発明の概要】

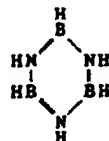
本発明の $\alpha$ -BN粉末は粉末粒子の形状が球状であることを特徴とし、例えばその球状の $\alpha$ -BNは、ボラジン又はボラジン誘導体の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を、圧力10~100MPa、温度200~350℃、時間5~30分の条件で加圧下熱分解することによって得ることができる。

本発明の $\alpha$ -BN粉末は粒子形状が球状である。その粒径は、通常1~4 $\mu$ mと微細である。したがって、流動性に富むため焼結体の製造時には型内への充填性が優れ、他の添加物との混合性も良好なので作業性も良好である。また焼結時にあっては、微細で水を含有しているのもそれ自体が焼結の促進効果を備えていて、緻密で均一な

組織の焼結体となり得る。

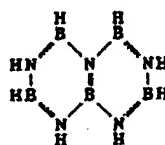
この $\alpha$ -BN粉末は次のようにして製造することができる。

まず、原料は、次式：

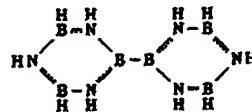


で示されるボラジン若しくは後述のボラジン誘導体の1種又はこれらを2種以上適宜に混合して成る混合物である。これらのうち、

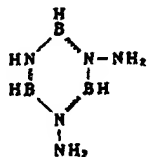
ボラジン誘導体としては、例えば、次式：



で示されるボラゾナフタリン、次式：



で示されるボラゾビフェニル、次式：



で示される2,4-ジアミノボラジンをあげることができる。好ましい原料はボラジンである。

これらの原料は、酸素、炭素を含有していないことが重要である。なぜならば酸素は前述したように $\alpha$ -BNへの転換率を低下せしめる因子として作用するからであり、また、炭素は後述の条件下で熱分解処理を施したときに $\alpha$ -BN内に残留するからである。このような炭素を含有する $\alpha$ -BNを原料として高圧・高温下で $\alpha$ -BNを合成した場合、この炭素が開始に転換して $\alpha$ -BN内に残留し、そして $\alpha$ -BN焼結体の性質を悪くするからである。

本発明方法にあっては、上記した原料を密閉式の圧力容器の中に入れ、加圧下熱分解を施す。こ

のときの加圧下熱分解反応は、まずその初期段階において原料のボラジン環の開環縮合反応が気相と液相の共存下で進行しつつ水素含有量の多い球状の $\alpha$ -BNを生成する。その後、時間の経過とともに更に水素が放出されていき、水素含有量の少ない球状の $\alpha$ -BNに転化していく。

このように本発明の加圧下熱分解反応は、熱分解時の圧力、温度、時間が基本的な制御因子であり、これら因子によって、得られる $\alpha$ -BN粉末の状態が左右される。

まず、圧力は10~100MPaの範囲に設定される。この圧力が10MPaより低い場合には、原料が熱分解処理中に放出する水素を押し込む圧力としては不十分であり、 $\alpha$ -BNの収率は低くなる。また、圧力が100MPaより高い場合には、得られた $\alpha$ -BNが相互に融合してしまい球状粒子にはならず、この合体球が帯状に広がった塊状の白色固体となってしまふ。圧力の好ましい範囲は25~100MPaである。

温度は200~350℃の範囲に設定される。一般

に、熱分解温度が高くなるにつれて得られた $\alpha$ -BNの水素含有量は減少していくが、この残存水素の多少が $\alpha$ -BNから $c$ -BNへの転換率の大小に顕著な影響を及ぼすことからして、 $c$ -BNへの転換率を高位に維持するためには熱分解温度を350℃以下にする。しかし、熱分解温度が200℃よりも低くなると、得られた $\alpha$ -BNの活性が高くなりすぎて、金体の取扱いを $H_2$ 又は不活性ガス雰囲気中で行なうことが必要になるので200℃未満とする。好ましくは、250～350℃である。

時間は5～30分の範囲に設定される。上記した2因子の設定範囲内にあっては、加圧下熱分解の時間が30分を超えると、 $\alpha$ -BNにおける水素含有量が非常に減少してしまい、 $c$ -BNへの転換率も低下する。逆に時間が5分より短い場合には、残存する水素量が多すぎて $\alpha$ -BNの活性は高くなりすぎ、加水分解を起しやすくなるというような不都合な問題を生ずる。

このようにして、粒径1～4 $\mu m$ で球状の $\alpha$ -

BN粉末が得られる。この粉末を例えば真空中又は非酸化性雰囲気中、高温下で処理すれば、高純度の $h$ -BN粉末を得ることができ、また、ホットプレスすれば $h$ -BN焼結体を得られる。更に例えば6.0～8.5GPaの超高压、1100～1850℃の高温下で処理すれば $c$ -BN焼結体を得ることができる。

#### 【発明の実施例】

##### 実施例 1

##### (1) $\alpha$ -BNの調製

$\beta$ -トリクロロボラジンを還元してボラジンを製造した。このボラジン(液体)を金カプセルの中に封入し、カプセルをコーン密閉式圧力容器内にセットした。

容器内圧力、温度、処理時間を表に示したように変化させて加圧下熱分解処理を施した。いずれの場合も白色固体が得られた。これらの固体につき粉末X線回折法により結晶構造を観察したところ、いずれも非晶質であることが確認された。

また、これら白色固体につき赤外吸収(IR)スベ

クトル分析を行なったところ、3400 $cm^{-1}$ の位置にN-H伸縮による吸収、2520 $cm^{-1}$ の位置にB-H伸縮による吸収、1400 $cm^{-1}$ の位置にB-N伸縮による吸収が認められた。

各場合につき、B-H及びB-Nの各伸縮振動に基づく吸収強度の比を算出し、その値を表に併記した。また、各白色固体を顕微鏡観察し、その形状等も併記した。更に、得られた各 $\alpha$ -BNの粉末に窒化アルミニウム20モル%添加して混合し、この混合粉末を、圧力6.5GPa、温度1200℃の条件下で10分間処理して焼結した。

得られた各焼結体につき、X線回折法でその $c$ -BNの存在割合を測定し、各 $\alpha$ -BNの転換率を算出した。その結果も表に併記した。

	加圧下熱分解時の因子			顕微鏡観察 による形状	B-Hの吸収強度 B-Nの吸収強度	c-BNへの転換率 (%)
	圧力 (MPa)	温度 (℃)	時間 (分)			
試料 1	25	250	5	球状	0.55	85
" 2	50	250	5	少々合体 みの球状	0.67	92
" 3	75	250	5	少し合体 みの球状	0.64	98
" 4	100	250	5	少し合体 みの球状	0.68	91

##### 実施例 2

粒径約1 $\mu m$ の本発明 $\alpha$ -BN粉末90重量%、 $SiO_2$ 粉末5重量%、 $Al_2$ 粉末5重量%を混合し、得られた混合粉末を真空雰囲気中において、1800℃、40分、10MPaの条件下でホットプレスした。得られた焼結体は $h$ -BN焼結体であり、その密度は理論密度の95%であった。

比較のために、粒径約1 $\mu m$ の市販 $h$ -BN粉末90重量%、 $SiO_2$ 粉末5重量%、 $Al_2$ 粉末5重量%の混合粉末につき、同様の条件下でホットプレスして焼結体を得た。この $h$ -BN焼結体の密度

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明の球状  $\alpha$ -BN 粉末は微細で水素を含有し、しかも  $c$ -BN への転換率が高いことから  $c$ -BN 焼結体の原料として使用すると緻密で均一組織の  $c$ -BN 焼結体になり、高硬度、高熱伝導性、高電気絶縁性が一層優れ、切削用工具、耐摩耗用工具、ヒートシンクをはじめとする電気部品として応用でき、また、 $c$ -BN 粉末にするとそれは砥石又は砥粒として研削工具又は研摩材料として応用できる。

更に、本発明の球状の  $\alpha$ -BN 粉末は微細で活性があるために  $h$ -BN 焼結体の原料として使用すると、緻密で均一組織の  $h$ -BN 焼結体になり、化学安定性、耐食性、機械加工性、高熱伝導性、高電気絶縁性が一層優れ、機械加工性もよいので溶融金属若しくは製品用の容器、高温域での潤滑材料、電気部品材料として応用できる産業上